

JP 4-46962

AN 1992:471456 CAPLUS
 DN 117:71456
 TI Storage-stable thermosetting silicone elastomer compositions
 IN Saruyama, Toshio; Togashi, Atsushi; Matsushita, Takao
 PA Toray-Dow Corning Silicone K. K., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L083-07
 ICS C08K005-00; C08K005-56
 ICI C08L083-07, C08L083-05
 CC 39-4 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)
 Section cross-reference(s): 67

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
✓ PI	JP 04046962	A2	19920217	JP 1990-154347	19900613
	JP 08026225	B4	19960313		
PRAI	JP 1990-154347		19900613		
AB	The title compns. contain organopolysiloxanes having .gtoreq.2 alkenyl groups, organohydrogen polysiloxanes having .gtoreq.2 H bonded to Si, <u>granules</u> contg. <u>hydrosilylation catalysts</u> and <u>silicone resins</u> having softening or glass transition temp. 40-200.degree., having av. granular diam. 0.01-10 .mu., and contg. .ltoreq. 5% granules having diam. >10 .mu.m, and <u>hydrosilylation inhibitors</u> . Thus, 90 g base compn. contg. 1000:200 .alpha., .omega.-divinyldimethylpolysiloxane-hexamethyldisilazane-treated fumed silica was mixed with 10 g granules contg. a <u>Pt catalyst and silicone</u> , and mixed with 120 g base contg. 2.8 g Me3SiO(Me2SiO)3(MeHSiO)5SiMe3 and 0.01 g <u>phenylbutynol</u> to prep. a compn. having <u>storage stability</u> 45 days at 50.degree..				
ST	storage stable thermosetting silicone; hydrosilylation catalyst silicone granule; platinum catalyst vulcanization silicone				
IT	Hydrosilylation catalysts Vulcanization accelerators and agents (platinic chloride-divinyltetramethyldisiloxane complex, for silicone rubber)				
IT	Siloxanes and Silicones, reactions RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent) (Me hydrogen, hydrosilylation by, catalyst for)				
IT	Polymerization (hydrolytic, of phenyltrichlorosilane and dimethyldichlorosilane and diphenyldichlorosilane)				
IT	75-78-5, Dichlorodimethylsilane RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent) (hydrolytic polymn. of, with Ph trichlorosilane and dichlorodiphenylsilane)				
IT	98-13-5, Phenyltrichlorosilane RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent) (hydrolytic polymn. of, with dichlorodimethylsilane and dichlorodiphenylsilane)				
IT	80-10-4, Dichlorodiphenylsilane RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent) (hydrolytic polymn. of, with dichlorodimethylsilane and trichlorophenylsilane)				
IT	124-70-9, Dichloromethylvinylsilane RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent) (hydrolytic polymn. of, with phenyltrichlorosilane)				
IT	75-91-2, tert-Butyl hydroperoxide 78-27-3 95-14-7, 1H-Benzotriazole				

107-54-0 110-18-9 141-05-9 603-35-0, Triphenylphosphine,
uses 2554-06-5 51000-78-3, Methylbutanol 99569-89-8 142712-85-4
RL: USES (Uses)

(hydrosilylation inhibitors, thermosetting silicones contg.)

IT 16941-12-1D, Platinic chloride, complexes with divinyl
tetramethyldisiloxane

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(vulcanization catalysts, for silicones, storage-stable)

IT 2627-95-4D, 1,3-Divinyltetramethyldisiloxane, complexes with platinic
chloride

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(vulcanization catalysts, for silicones, storage-stable)

⑫ 公開特許公報(A)

平4-46962

⑮ Int. Cl.⁵

C 08 L 83/07

C 08 K 5/00

// (C 08 L 83/07
83:05)

識別記号

LRP

庁内整理番号

6939-4J

7167-4J

7167-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)2月17日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全10頁)

⑭ 発明の名称 加熱硬化型シリコンエラストマー組成物

⑯ 特 願 平2-154347

⑰ 出 願 平2(1990)6月13日

⑱ 発 明 者 猿 山 俊 夫 千葉県佐倉市山王2丁目47番地8号

⑲ 発 明 者 富 樫 敦 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地

⑳ 発 明 者 松 下 隆 雄 千葉県木更津市大久保2丁目9番18

㉑ 出 願 人 東レ・ダウコーニン 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

グ・シリコン株式会

社

明 細 書

1. 発明の名称

加熱硬化型シリコンエラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基
を有するオルガノポリシロキサン、(b) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結
合水素原子を有するオルガノハイドロジェ
ンポリシロキサン、(c) ヒドロシリル化反応触媒と軟化点またはガ
ラス転移点が40~200℃のシリコン樹脂よ
りなる粒状物であり、該粒状物は平均粒子
径が0.01~10 μ mの範囲内にあり、粒子径が
10 μ mを越える粒子の含有量が重量%以下
であり、かつ、界面活性剤を実質的に含有
しない、粒状物、(d) ヒドロシリル化反応阻害性化合物、
からなることを特徴とする加熱硬化型シリコ
ンエラストマー組成物。

2. (c)成分が球形粒状物である、特許請求の範囲

第1項に記載の加熱硬化型シリコンエラスト
マー組成物。3. (c)成分が界面活性剤を使用しないで製造され
た粒状物であることを特徴とする、特許請求の
範囲第1項に記載の加熱硬化型シリコンエラ
ストマー組成物。4. (c)成分が、軟化点またはガラス転移点が40~2
00℃のシリコン樹脂とヒドロシリル化反応触
媒および両者と相溶する溶媒よりなる混合物を
熱気流中に噴霧し、噴霧状態で乾燥固化して得
られたものである、特許請求の範囲第1項に記
載の加熱硬化型シリコンエラストマー組成物。5. (d)成分がアルケニル基またはアルキニル基を
有するヒドロシリル化反応阻害性化合物である
特許請求の範囲第1項に記載の加熱硬化型シリ
コンエラストマー組成物。6. ヒドロシリル化反応触媒が白金触媒である、特
許請求の範囲第1項に記載の加熱硬化型シリ
コンエラストマー組成物。

7. 白金触媒が白金アルケニルシロキサン触媒であ

る、特許請求の範囲第 1 項に記載の加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物。

8. シリコーン樹脂がアルケニル基を含むことを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項に記載の加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ヒドロシリル化反応によって硬化する加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物に関するものである。詳しくは、室温付近で優れた貯蔵安定性を有し、高温での優れた硬化性を有する、ヒドロシリル化反応によって硬化する加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物に関するものである。さらに詳しくは、組成物中に含有されるヒドロシリル化反応触媒を室温では他の反応性成分から隔離することによって優れた貯蔵安定性を有し、かつ、かかる触媒の隔離に必要な成分が硬化したシリコーンエラストマーの耐熱性や透明性を損うことがない、加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物に関する

物などを使用する方法である。しかし、これらの方法では、長期間の貯蔵安定性を得ようとすると硬化特性が低下し、硬化に要する時間が長くなるなどの欠点があった。

第 2 の方法は、ヒドロシリル化反応触媒を組成物中で加熱硬化時まで他の反応性成分から隔離する方法である。

たとえば特公昭 53-41707 や特開昭 58-37053 では、ヒドロシリル化反応触媒と軟化点を持つシリコーン樹脂の混合物を粉碎してから反応系に添加混合する方法が提案された。これらの方法は、塩化白金酸の 2-エチルヘキサノール溶液やイソプロパノール変性塩化白金酸などの比較的活性の低い触媒には有効であったが、高活性触媒を使用すると触媒の活性抑制効果がほとんどないという問題点があった。さらに、これらの提案は粉碎によって粒子を製造していたため、平均粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下にすることが困難であった。そのため、加熱硬化反応時に微粒子からの触媒の拡散が十分ではなく、シリコーンエラス

ものである。

[従来技術とその問題点]

ヒドロシリル化反応によって硬化する加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物は、反応副生物を生成せず深層部まで迅速に硬化が進行するという特徴を有しているので、例えば、接着剤、ボッティング材、コーティング材など幅広い分野にわたって使用されている。

しかしながら、この種の加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物は貯蔵安定性が極めて悪く、これを 1 つの容器に封入して保管することが困難であるという欠点があり、そのため、通常はこれを構成する成分を各々別々の容器に分けて貯蔵しなければならないという問題点があった。

従来、この問題点を解決するための方法が種々提案されている。その第 1 の方法は、ヒドロシリル化反応触媒の触媒活性を抑制する作用のある添加剤、例えば、ベンゾトリアゾール、アセチレン系化合物、ハイドロパーオキシ化合

トマーの硬化反応が完結しないという問題があった。

この問題点を解消する方法が特開昭 64-45468、特開昭 64-47442、特開昭 64-51140 などで提案された。その内容は 2 つに整理できる。第一は、ヒドロシリル化反応触媒と軟化点を持つ熱可塑性樹脂およびそれらと相溶する溶媒からなる溶液を、界面活性剤水溶液で乳化し、その乳化液から溶媒を乾燥除去した後に微粒子を回収すること(液中乾燥法)であった。第二は、ヒドロシリル化反応触媒を含む微粒子を、ヒドロシリル化反応触媒は溶解するが樹脂は溶解しない溶媒で洗浄することによって、微粒子表面および表面近傍に残った触媒を除去する方法であった。第一の方法によって、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子が製造でき、これによってシリコーンエラストマーの架橋反応が完結できるようになった。第二の方法によって、高活性ヒドロシリル化反応触媒でも十分な貯蔵安定性を付与できるようになった。これらの提案によって、反応系

を一定時期まで未反応の状態に保持すること、特に、ヒドロシリル化反応で硬化するシリコンエラストマーを全成分配合後に長期保存することが技術的には可能となった。しかしながら、これらの方法は目的の微粒子の製造に非常に手間がかかるため、工業的に実施することは経済的に困難であるという問題が残っていた。もうひとつの問題点は、このような方法で製造した微粒子は凝集が激しく、反応系に均一に分散させることが難しいということであった。さらに、熱硬化性樹脂としてシリコンポリマーよりも耐熱性が劣る樹脂を使用したため、硬化したシリコンエラストマーを高温下で使用すると機械的特性が低下したり、変色するという問題点もあった。

これを改良する方法として、本発明者等は先に特開平2-4833で、軟化点を有するシリコン樹脂とヒドロシリル化反応触媒からなる微粒子を製造した後、ヒドロシリル化反応触媒は溶解するがシリコン樹脂は溶解しない溶媒で微粒

硬化させることが困難であるという問題点があった。

特開平2-9448では、ヒドロシリル化反応触媒含有シリコン樹脂とヒドロシリル化反応阻害性化合物を併用することによって、室温での長期保存安定性と予期しない高温での高い硬化速度を持つ加熱硬化型シリコンエラストマー組成物が得られることを提案した。この方法と特開平2-4833の方法を合わせ使用することによって、高温での非常に迅速な硬化が可能になった。しかし、この方法でも特開平2-4833について述べたと同様の粒状物製造時の問題点があった。

今まで提案されたヒドロシリル化反応触媒の微粒子化にはもうひとつ共通の問題点があった。微粒子化する樹脂はシリコンエラストマー組成物のベースポリマーに溶解しない材料から選択する必要があった。例えば、ジメチルポリシロキサンをベースポリマーとするシリコンエラストマー組成物の場合には、フェニル基を含有するシリコン樹脂などを使用する必要があ

子を洗浄する方法を提案した。この方法によって、十分に高い貯蔵安定性と高温での迅速な硬化特性を合わせ持ち、かつ、硬化したシリコンエラストマーの耐熱性も低下することがない、加熱硬化性シリコンエラストマー組成物を製造することができるようになった。しかし、溶剤で洗浄する前の微粒子製造に大きな問題が残っていた。特開平2-4833で例示した微粒子を製造する第1の方法は、ヒドロシリル化反応触媒と軟化点を持つシリコン樹脂およびそれらと相溶する溶媒からなる溶液を、界面活性剤水溶液で乳化し、その乳化液から溶媒を乾燥除去した後に微粒子を回収する方法であった。第2の方法は、ヒドロシリル化反応触媒と軟化点を持つシリコン樹脂からなる混合物を粉砕する方法であった。第1の方法は、微粒子の製造に手間がかかり、工業的に実施するのが経済的に非常に不利であった。第2の方法では平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子を製造することができないため、シリコンエラストマー組成物を完全に

った。しかし、そのためにシリコン樹脂とヒドロシリル化反応触媒からなる微粒子を添加すると組成物が白濁して、シリコンエラストマーの特徴のひとつである透明性を損うという問題があった。この透明性低下の問題を解決しようと検討する中で、本発明者等は、液中乾燥法で微粒子を製造する場合に必須成分である界面活性剤が、シリコンエラストマー組成物の透明性を損う原因のひとつとなっていることを見出した。液中で微粒子を製造後、微粒子を何度洗浄してもある程度の量の界面活性剤が微粒子表面に残留すること、さらに、粒子径を小さくするほど界面活性剤の残量が多くなることも合わせて確認した。そして、この残留界面活性剤はシリコンエラストマー組成物の透明性を損うばかりか、硬化後の耐熱性をも損う、すなわち、機械物性が低下したり、変色する原因ともなることを確認した。

[発明が解決しようとする課題]

本発明者らは、上記問題点を解消すべく鋭意

検討した結果本発明に到達した。本発明の目的は、経済性に優れ、室温での十分に長い貯蔵安定性と高温での迅速な硬化速度と完全硬化性をもち、かつ、従来のシリコンエラストマーの耐熱性を損わず、透明性に優れた加熱硬化型シリコンエラストマー組成物を提供することにある。

[課題を解決するための手段とその作用]

本発明は、

- (a) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、
- (b) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
- (c) ヒドロシリル化反応触媒と軟化点またはガラス転移点が40~200℃のシリコン樹脂よりなる粒状物であり、該粒状物は平均粒子径が0.01~10 μ mの範囲内にあり、粒子径が10 μ mを超える粒子の含有量が5重量%以下であり、かつ、界面活性剤を実質的に含有しない、粒状

もよい。またその重合度は特に限定されないが、通常は25℃における粘度が10~1,000,000センチポイズの範囲にあるものが使用される。

本発明に用いられる(b)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(a)成分のオルガノポリシロキサンの架橋剤であり、本発明の組成物が網状構造を形成するためには1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有することが必要である。水素原子以外にケイ素原子に結合した有機基としては前述した(a)成分のオルガノポリシロキサンと同様のものが例示される。この有機基は、1分子中に1種のみでもよく、また、2種以上が混在してもよい。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖構造、網状構造、または3次元構造を含んでいてもよく、これらの単一重合体または共重合体もしくは2種以上の重合体の混合物も使用できる。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの重合度は通常、25℃における粘度が0.5~50,000センチポイズの範囲で

物、

- (d) ヒドロシリル化反応阻害性化合物、

からなることを特徴とする加熱硬化型シリコンエラストマー組成物によって達成される。

本発明に用いられる(a)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明の組成物の主剤となる成分であり、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有することが必要である。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基などが例示される。このオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基のようなアルキル基、フェニル基などのアリール基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基で例示される1価炭化水素基であり、ケイ素原子に結合する有機基数は平均1.0~2.3であるのが望ましい。このオルガノポリシロキサンは一般的には直鎖状であるが、分岐状のシロキサン骨格を有するもので

あり、好ましくは1~10,000センチポイズの範囲内のものが使用される。

また、その配合量は本成分中のケイ素原子結合水素原子と(a)成分中のケイ素原子結合アルケニル基のモル比が、好ましくは0.5/1~10/1の範囲になるような量であり、通常は(A)成分100重量部に対して0.1~10重量部の範囲内である。

(c)成分のヒドロシリル化反応触媒とシリコン樹脂よりなる粒状物は、(a)成分のケイ素原子結合アルケニル基と(b)成分のケイ素原子結合水素原子とをヒドロシリル化反応によって架橋させるための触媒である。従来公知のヒドロシリル化触媒活性を示す触媒がすべて使用できる。具体的には塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金とオレフィンとの錯体、白金とケトンとの錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどに担持された白金、白金黒などで例示される白金系触媒、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどのパラジウム系触媒、あ

るいはロジウム、ニッケル、コバルト系などの錯体触媒が例示される。これらの中で活性の高さの点から白金触媒が好ましく、特に、(a)成分と(b)成分への相溶性の点から白金-ビニルシロキサン錯体触媒がより好ましい。

(c)成分に用いられるシリコーン樹脂は、軟化点またはガラス転移点が40~200℃であることが必要である。この軟化点は樹脂が自重または自身の表面張力で流動開始する温度であり、一定速度で温度を上げながら顕微鏡で粉砕粒子を観察する方法によって容易に知ることができる。ガラス転移点はDSC(デファレンシャル・スキャンニング・カロリメーター)による測定で知ることができる。本発明では、軟化点とガラス転移点のどちらかが40~200℃の範囲にあれば使用することができる。軟化点またはガラス転移点が40℃より低いと組成物の貯蔵安定性が著しく低下し、また、200℃よりも高いと十分な加熱硬化速度が得られなくなる。かかるシリコーン樹脂の組成に特に制限はなく、シロキサン骨

測定することができるが、これらの方法で測定した10 μ mを越える粒子の重量%が5%を越えてはならない。5%を越えると、硬化したシリコーンエラストマー組成物の物性や透明性が低下するからである。また、かかる微粒子状物の形状は、組成物への分散性と硬化安定性の点から球状であることが望ましい。

また、かかる(c)成分は、界面活性剤を実質的に含有してはならない。界面活性剤が含まれていると、(a)、(b)成分の架橋により生成するシリコーンエラストマー組成物の耐熱性と透明性を損うからである。ヒドロシリル化反応白金触媒とシリコーン樹脂からなる、平均粒子径が0.01~10 μ mの微粒子状物を製造するに際し、界面活性剤が必須成分となる製造方法が数多いが、このような界面活性剤の使用は本発明においては避けることが望ましい。製造中に使用した界面活性剤の大半は後洗浄で除去することができるが、完全を期することは不可能だからである。特に本発明のような微粒子では残る界面

格を主成分として有する樹脂ならばすべて使用できるが、モノフェニルシロキサン単位(PhSiO_{3/2})、を主成分とし、他に、ジフェニルシロキサン単位(Ph₂SiO)、ジメチルシロキサン単位(Me₂SiO)、メチルシロキサン単位(MeSiO_{3/2})、メチルビニルシロキサン単位(MeViSiO)などを含む樹脂が一般的である。その中で、ビニル基などのアルケニル基を含むシリコーン樹脂を使用することは、本発明の組成物の貯蔵安定性と透明性を向上させる点から好ましい。

(c)成分は、かかるヒドロシリル化反応触媒と軟化点またはガラス転移点が40~200℃のシリコーン樹脂よりなる微粒子であるが、その大きさは、平均粒子径が0.01~10 μ mであることが必要である。平均粒子径が10 μ mよりも大きいと組成物を加熱しても硬化が不完全となり、シリコーンエラストマー組成物の耐熱性を阻害する。逆に平均粒子径が0.01 μ mよりも小さいと組成物の十分な貯蔵安定性を得ることが困難となる。粒度分布は遠心沈降法やレーザー散乱法で

活性剤の量が多くなり、かかる残留界面活性剤の耐熱性がポリシロキサンよりも低いために組成物の耐熱性や透明性を損なうからである。もっとも望ましいのは、界面活性剤を全く使用しないで、上記の条件を満たす粒状物を製造することである。

軟化点またはガラス転移点が40~200℃のシリコーン樹脂とヒドロシリル化反応触媒からなり、平均粒子径が0.01~10 μ mの粒状物は、気相乾燥法によって界面活性剤を全く使用しないで製造することができる。すなわち、ヒドロシリル化反応触媒とシリコーン樹脂の両者と相溶する溶媒よりなる混合物を熱気流中に噴霧し、噴霧状態で乾燥固化する方法である。この方法で製造した平均粒子径が0.01~10 μ mの範囲内にあり、粒子径が10 μ mを越える粒子の含有量が5重量%以下の粒状物は、本発明の組成物の耐熱性を全く損うことなく、かつ、シリコーンエラストマーの透明性を維持できる点で非常に好ましい。さらに、液中乾燥法よりも製造に要する時間と

労力が著しく軽減されて、経済的に有利に製造することが可能となる。また、シリコンエラストマー組成物に均一に添加混合することが容易である点でも、気相乾燥法で製造することは好ましい。

ヒドロシリル化反応用触媒のシリコン樹脂に対する比率は、(c)成分中に占めるヒドロシリル化反応用触媒の含有率が金属原子として100ppm以上となる比率にすることが望ましい。これは100ppm未満になると、本発明組成物に占めるシリコン樹脂の比率が高くなり過ぎ、硬化後の物性が損われることがあるためである。このような(c)成分の配合量は、通常、(a)成分のオルガノポリシロキサンに対して金属原子として0.01~1000ppmの範囲内であり、好ましくは0.1~100ppmの範囲内である。(c)成分そのものの配合量は、(c)成分中に占めるヒドロシリル化反応触媒の含有率と、(a)成分に対するヒドロシリル化反応触媒の添加量によって決まるものであり、一般的には(a)成分100重量部に対し

る。これらの中でも、アルケニル基またはアルキニル基を含む化合物が望ましい。特に、1分子中にアルキニル基を2個以上含む化合物、1分子中にアルケニル基とアルキニル基を含む化合物、1分子中にアルケニル基とアルコール性水酸基を含む化合物、酸素原子を介して隣接したケイ素原子の両方にアルケニル基が結合した結合単位を有する有機ケイ素化合物、マレイン酸ジエステルなどが特に望ましい。

(d)成分による硬化促進効果の度合は、(d)成分の化学構造によって大きく異なる。従って、(d)成分の添加量は、使用する(d)成分の個々について最適な量に調整すべきであるが、一般には、その添加量が少な過ぎると硬化促進効果が得られず、逆に多過ぎるとかえって硬化が阻害されるので、好ましくは、(a)成分に対して0.1~50000ppmの範囲内である。

本発明の組成物は上記(a)~(d)成分からなるシリコンエラストマー組成物であるが、これには必要に応じて、フェームドシリカや湿式

で0.005~10重量部となる。透明性の高いシリコンエラストマー組成物を得たい場合には、(c)成分の添加量はできる限り少なく、(a)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して、0.1重量部以下であることが望ましい。

(d)成分は、本発明の組成物を加熱して硬化させるに際し、硬化を促進させ、かつ完全硬化を達成するために必要な成分である。これはヒドロシリル化反応触媒に対して触媒阻害効果を持つ化合物であり、ヒドロシリル化反応によって硬化するシリコンエラストマー組成物において硬化遅延効果や貯蔵安定性向上効果があると従来知られている化合物はすべて使用することができる。このような化合物としては、トリフェニルホスフィンなどのリン含有化合物、トリブチルアミンやテトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアソールなどの窒素含有化合物、硫黄含有化合物、アセチレン系化合物、アルケニル基を2個以上含む化合物、ハイドロパーオキシ化合物、マレイン酸誘導体などが例示され

シリカなどの微粉状シリカ、表面疎水化処理された微粉状シリカ、クレープハードニング防止剤、シリコン以外のポリマー、有機溶媒、酸化鉄、希土類化合物のような耐熱剤、炭酸マンガ、煙霧状酸化チタンのような難燃剤、そのほか、けいそう土、炭酸カルシウム、ガラス繊維、カーボンブラックなどを配合することは、本発明の目的を損わない限り差し支えない。

本発明の組成物は、上記(a)~(d)成分を均一に混合することによって容易に得られる。この混合順序に特に制限はないが、(c)成分を少量の(a)成分中に混合して均一に分散させた後、これを(a)、(b)および(d)の混合物に添加する方法が望ましい。この場合は、(c)成分の粒状化されたヒドロシリル化反応用触媒を破壊しない限り、いかなる手段を用いてもよい。また、その温度条件は使用する(c)成分によって異なるので一概に規定することはできないが、少なくとも(c)成分で使用するシリコン樹脂の軟化点あるいはガラス転移点以下の温度であるこ

とが望ましい。

以上のような本発明の組成物は、室温付近での貯蔵安定性が優れているので1成分型加熱硬化性シリコーンエラストマー組成物として、長期間の保存が可能であり、かつ、加熱することによって迅速に完全硬化させることが可能である。そして、シリコーンポリマーよりも耐熱性が劣る界面活性剤を含有していないので、硬化したシリコーンエラストマーを高温度で使用しても機械特性が低下したり変色することがなく、また、高い透明性のエラストマーとすることができる。

〔実施例〕

つぎに、本発明を参考例、実施例、比較例によって説明する。

参考例1

白金ビニルシロキサン錯体組成物の調製

6gの塩化白金酸水溶液(白金含有量33%)と16gの1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンを35gのイソプロピルアルコールに溶解した。

コーン樹脂を得た。この熱可塑性シリコーン樹脂のガラス転移点は65℃、軟化点は85℃であった。

参考例3

熱可塑性シリコーン樹脂の調製2

クロロシラン類のトルエン溶液の配合を、459gのフェニルトリクロロシラン、31gのジメチルジクロロシラン、150gのトルエンに変えた他は参考例2と同様にして、ガラス転移点95℃、軟化点140℃の熱可塑性シリコーン樹脂を得た。

参考例4

熱可塑性シリコーン樹脂の調製3

クロロシラン類のトルエン溶液の配合を、459gのフェニルトリクロロシラン、34gのメチルビニルジクロロシラン、150gのトルエンに変えた他は参考例2と同様にして、ガラス転移点90℃、軟化点140℃の熱可塑性シリコーン樹脂を得た。

参考例5

白金触媒含有微粒子の調製1

この溶液に10gの重炭酸ソーダを加えて懸濁状態で攪拌しながら70～80℃で30分反応させた。イソプロピルアルコールと水を圧力50mmHg、温度45℃の条件下で揮発除去し、固形分を濾過することによって白金含有量8.5wt%のビニルシロキサン配位白金錯体触媒の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液を調製した。

参考例2

熱可塑性シリコーン樹脂の調製1

332gのフェニルトリクロロシラン、53gのジメチルジクロロシランおよび110gのジフェニルジクロロシランを150gのトルエンで希釈した溶液を、430gのトルエンと142gのメチルエチルケトンと114gの水からなる液中に滴下して加水分解した。この反応混合物を水洗して塩化水素を除去してから有機相を分離し、さらに加熱してメチルエチルケトンを除去した。次いで0.2gの水酸化カリウムを加えて加熱し、発生する水を留去した後、酢酸で中和して水洗を繰返した。しかる後、溶媒を乾固して熱可塑性シリ

ガラス製の攪拌機付容器に参考例2で得られた熱可塑性シリコーン樹脂900gとトルエン500gとジクロロメタン4600gを投入し均一に混合した。次いで参考例1で得られた白金ビニルシロキサン錯体組成物44.4gを投入し、混合することにより白金ビニルシロキサン錯体組成物と熱可塑性シリコーン樹脂の均一溶液を得た。次いでこの溶液を2流体ノズルを使って、窒素ガスを熱気流にしたスプレードライヤー槽(アシザワ・ニトロ・アトマイザー株式会社製)内に連続して噴霧した。ここで、窒素ガスの熱気流温度はスプレードライヤーの入口で95℃であり、スプレードライヤーの出口で45℃であり、熱気流速度は1.3m³/minであった。1時間の運転後でバッグフィルターによって450gの白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子を捕集した。この微粒子の平均粒子径は1.1μmであり、5μm以上の微粒子の含有量は0.5重量%であった。白金含有量は0.40重量%であった。またこの微粒子の形状を走査型電子顕微

鏡により観察したところ、この微粒子は球状体であることが確認された。

参考例6

白金触媒含有微粒子の調製2

参考例2で得られた熱可塑性シリコーン樹脂の代りに、参考例3で得られた熱可塑性シリコーン樹脂900gを用いた他は参考例5と同様にして、1時間で425gの白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子を捕集した。この微粒子の平均粒子径は $1.0\mu\text{m}$ であり、 $5\mu\text{m}$ 以上の微粒子の含有量は0.5重量%であった。白金含有量は0.39重量%であった。この微粒子は球状であることが走査型電子顕微鏡で確認された。

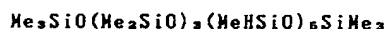
参考例7

白金触媒含有微粒子の調製3

参考例2で得られた熱可塑性シリコーン樹脂の代りに、参考例4で得られた熱可塑性シリコーン樹脂900gを用いた他は参考例5と同様にして、1時間で460gの白金ビニルシロキサン錯

での粘度 1500cs)1000gと、表面をヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したフュームドシリカ200gを室温で十分に混合してベース組成物を調製した。参考例5～8で得られた白金触媒含有微粒子それぞれ10gとこのベース組成物90gを室温で混合した後、3本ロールを1回通すことによって白金触媒含有シリコーン組成物を得た。白金触媒含有微粒子が均一に分散していることは、200メッシュフィルターを通してほとんど残分がないことによって確認した。

ベース組成物120gに、平均分子式が



で示されるシロキサン2.8gとフェニルブチノール0.01gを添加して均一に混合し、さらに上で調製した白金触媒含有シリコーン組成物を、それぞれ組成物中の白金含有量が5ppmとなるように添加して室温で混合することによって加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物を得た。これらの組成物の加熱硬化特性をキュラストメータ3型[東洋ボルドウィン(株)製]により、第1表に

体組成物含有シリコーン樹脂微粒子を捕集した。

この微粒子の平均粒子径は $1.1\mu\text{m}$ であり、 $5\mu\text{m}$ 以上の微粒子の含有量は0.5重量%であった。白金含有量は0.40重量%であった。この微粒子は球状であることが走査型電子顕微鏡で確認された。

参考例8

白金触媒含有微粒子の調製4

参考例2で得られた熱可塑性シリコーン樹脂の使用量を90g、参考例1で得られた白金ビニルシロキサン錯体組成物の使用量を4.44gに変えた他は参考例5と同様にして、1時間で28gの白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子を捕集した。この微粒子の平均粒子径は $0.6\mu\text{m}$ であり、 $5\mu\text{m}$ 以上の微粒子の含有量は0.1重量%であった。白金含有量は0.40重量%であった。この微粒子は球状であることが走査型電子顕微鏡で確認された。

実施例1

α, ω -ジビニルジメチルポリシロキサン(25℃

示す温度で測定した。ここで、加熱硬化特性は硬化開始時間(t_0)とトルクが最大の90%に達するまでの時間(T_{90})で求めた。また、この組成物を25℃で1年間貯蔵後に再度加熱硬化特性を測定した。また、貯蔵安定性を定量化するため、50℃の雰囲気下にこれらの組成物を貯蔵して粘度が初期値の2倍になるまでの日数を調べた。これらの測定結果は第1表に示す通りであった。これらの測定結果から、本発明の加熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、いずれも長期間室温で貯蔵でき、高温では数分で硬化が完了することが確認された。さらに、ビニル基を含む熱可塑性シリコーン樹脂による白金触媒含有微粒子を使った場合の際立った高い貯蔵安定性も確認された。

第1表

項目	区分	実 施 例			
白金触媒微粒子		参考例5	参考例6	参考例7	参考例8
硬化温度		130℃	170℃	180℃	130℃
調整直後 It(秒) T ₉₀ (秒)		29.1 33.5	22.7 24.2	23.5 25.2	25.6 28.1
1年後 It(秒) T ₉₀ (秒)		28.1 32.7	21.5 23.8	22.4 24.8	22.0 24.5
50℃での貯蔵 期間		45日	56日	126日	21日

比較例1

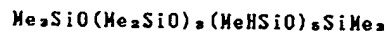
40gの参考例1で得られた白金ビニルシロキサン錯体組成物と、320gの参考例2で得られた熱可塑性シリコーン樹脂および6600gのジクロロメタンを混合した溶液を調製した。この溶液を15gのポリビニルアルコールを含む水溶液に加えて、高剪断を加えることによってエマルジョンを調製した。室温で48時間かけて窒素ガスを流しながら徐々にジクロロメタンを揮発させた後、遠心分離によって固形の微粒子を得た。

調整直後	It	30.2 秒
	T ₉₀	36.7 秒
1年後	It	28.7 秒
	T ₉₀	34.5 秒

実施例1と比べると、微粒子の調製から白金触媒含有組成物を調製するまでの時間と手数が著しく多くなることが確認された。

実施例2

ジメチルシロキサン単位99.8モル%とメチルビニルシロキサン単位0.2モル%からなるオルガノポリシロキサン生ゴム(重合度5000)100部、両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン(25℃における粘度60cs)8.0部および比表面積200m²/gのヒュームドシリカ40部をニーダーミキサーに投入して加熱下で均一になるまで混練した。このゴムベース100部に対して、平均分子式が、



で示されるシロキサン0.40部と1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.001部を混合してから、実施例1で得られた4種の白金触媒含有シリコーン

これを水で2回洗浄し、さらにメタノールで2回、ヘキサメチルジシロキサンで2回洗浄の後、40℃で2日間乾燥することにより305gの微粒子を得た。この微粒子の平均粒子径は1.0μmであり、5μm以上の微粒子の含有量は0.5重量%であった。白金含有量は0.38重量%であった。この微粒子を走査電子顕微鏡で観察したところ、この微粒子は球状体であることが確認された。この微粒子を製造するに要した時間は、エマルジョンの調製から乾燥終了までの合計時間として実質4日であった。

この白金触媒含有微粒子を用いて、実施例1と同じ配合量で白金触媒含有シリコーン組成物を調製した。実施例1で示したのと異なり、200メッシュのフィルターで残分がほとんどなくなるまで均一に混合するには3本ロールを8回通す必要があった。この白金触媒含有シリコーン組成物を用いて、実施例1と同様に加熱硬化型シリコーンエラストマー組成物を調製し、評価した結果は以下の通りであった。

ン組成物を白金原子で0.85ppmとなるように添加混合することによって加熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。比較のために、比較例1で得た白金触媒含有シリコーン組成物を用いて同様の方法で組成物を調製した。さらに比較のため、白金触媒含有シリコーン組成物の代わりに参考例1で得た白金ビニルシロキサン錯体組成物を用いる他は同様にして組成物を調製した。これらの組成物を170℃で10分間加圧下で硬化させて2mm厚のシートを得た。JISK6301に準拠した方法でこれらのシートの機械的特性を測定した。可視吸収スペクトルを測定して、波長600nmでの透過率を測定することによって透明性を評価した。また、180℃で1ヵ月間エージングして外観の変化を観察した。さらに、硬化前の各組成物を室温で3ヵ月貯蔵後に初期と同じ方法でシートを作成して機械的特性を測定した。これらの結果を第2表に示す。

第2表

項目	区分	実 施 例				比較例	
		参 考 例 5	参 考 例 6	参 考 例 7	参 考 例 8	比 較 例 1	参 考 例 1
触媒微粒子							
調製直後の物性							
硬さ (JISA)		56	55	54	57	56	56
引張強さ (Kg/cm ²)		89	92	102	103	95	93
伸び (%)		692	700	751	645	674	685
引裂強さ (Kg/cm)		32	33	35	31	32	31
光透過率 (%)		64	63	60	65	50	68
180℃ 1ヵ月後の 外観変化		なし	なし	なし	なし	黄変	なし
3ヵ月貯蔵後の 物性							
硬さ (JISA)		55	55	54	55	55	7日
引張強さ (Kg/cm ²)		102	98	105	105	93	後に
伸び (%)		715	730	760	698	680	硬化
引裂強さ (Kg/cm)		32	33	35	33	32	

実施例3

フェニルブチノールの代りに、次に示す化合物を用いて他は実施例1と同様にして加熱硬化

メチルトリス(メチルブチノキシ)シラン

(添加量: 0.0001g)

調製直後: It = 31.2秒 T₉₀ = 36.0秒

3ヵ月後: It = 33.4秒 T₉₀ = 37.4秒

テトラメチルエチレンジアミン

(添加量: 0.0005g)

調製直後: It = 40.3秒 T₉₀ = 47.2秒

3ヵ月後: It = 44.2秒 T₉₀ = 50.0秒

ペンゾトリアゾール(添加量: 0.01g)

調製直後: It = 35.2秒 T₉₀ = 50.1秒

3ヵ月後: It = 38.1秒 T₉₀ = 54.3秒

トリフェニルホスフィン(添加量: 0.0005g)

調製直後: It = 41.5秒 T₉₀ = 56.1秒

3ヵ月後: It = 44.4秒 T₉₀ = 59.8秒

[発明の効果]

本発明の加熱硬化型シリコンエラストマー組成物は、(a)~(d)成分からなり、特に(c)成分と(d)成分を含有しているので、経済性に優れ、室温での十分に長い貯蔵安定性と高温での迅速な硬化速度と完全硬化性を持ち、かつ、

型シリコンエラストマー組成物を調製し、調製直後と室温で3ヵ月貯蔵後の硬化性を評価した。これらの結果を以下に示した。

メチルブチノール(添加量: 0.1g)

調製直後: It = 28.3秒 T₉₀ = 33.5秒

3ヵ月後: It = 28.1秒 T₉₀ = 32.0秒

3,5ジメチル-1-ヘキシン-3-オール

(添加量: 0.01g)

調製直後: It = 27.6秒 T₉₀ = 32.0秒

3ヵ月後: It = 28.0秒 T₉₀ = 33.2秒

1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルテトラシクロシロキサン(添加量: 0.1g)

調製直後: It = 30.5秒 T₉₀ = 35.0秒

3ヵ月後: It = 31.2秒 T₉₀ = 35.7秒

t-ブチルハイドロパーオキシド(添加量: 0.01g)

調製直後: It = 35.8秒 T₉₀ = 40.7秒

3ヵ月後: It = 37.1秒 T₉₀ = 45.2秒

マレイン酸ジエチル(添加量: 0.01g)

調製直後: It = 28.3秒 T₉₀ = 34.1秒

3ヵ月後: It = 29.4秒 T₉₀ = 34.9秒

従来のシリコンエラストマーの耐熱性を損わず、透明性に優れるという特徴を有する。

特許出願人

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社